



Adsorpsi *Para-nitrophenol* (PNP) menggunakan Zeolit Alam Termodifikasi Surfaktan HDTMA

Vidya Dwi Hastuti[✉], Jumaeri, dan Harjono

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima November 2018

Disetujui Januari 2019

Dipublikasikan Mei 2019

Keywords:

adsorpsi
zeolit alam
zeolit termodifikasi HDTMA
para-nitrofenol

Abstrak

Para-nitrophenol (PNP) adalah kristal tidak berwarna sampai kekuningan yang banyak digunakan dalam bidang industri obat-obatan, fungisida dan pewarna. Senyawa PNP terdata sebagai "polutan utama" oleh US *Environmental Protection Agency* (EPA) karena kelarutan yang tinggi dan stabil di dalam air. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik zeolit termodifikasi HDTMA dan kemampuannya dalam mengadsorpsi PNP pada berbagai variasi pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan. Preparasi zeolit termodifikasi HDTMA dilakukan melalui proses aktivasi dengan HCl 1 M dan dilanjutkan modifikasi menggunakan surfaktan HDTMA-Br 2x KTK atau 0,1232 M. Hasil analisis FT-IR pada zeolit termodifikasi HDTMA menunjukkan adanya gugus CH₂ dari amina pada bilangan gelombang 2929 dan 2857 cm⁻¹, hal ini menandakan bahwa zeolit alam telah berhasil dimodifikasi dengan HDTMA. Hasil analisis XRD zeolit termodifikasi HDTMA tidak mengalami perubahan struktur. Hasil uji SAA menggunakan metode BET luas permukaan zeolit alam meningkat setelah dimodifikasi dengan HDTMA. Adsorpsi PNP oleh zeolit termodifikasi HDTMA terjadi pada pH optimum 4, waktu kontak 60 menit dan konsentrasi awal 25 ppm dengan jumlah PNP teradsorpsi 0,594 mg/g.

Abstract

Para-nitrophenol (PNP) is a colorless to yellowish crystal that is widely used in the fields of the pharmaceutical industry, fungicides, and dyes. PNP compounds are recorded as "major pollutants" by the US Environmental Protection Agency (EPA) due to high and stable solubility in water. The aim of this research is to know the characteristic of zeolite modified by HDTMA and its ability to adsorb PNP in variations pH, contact time, and initial concentration of solution. Preparation of zeolite modified by HDTMA through activation process with HCl 1 M and continued by modification using HDTMA-Br surfactant 2x CEC or 0.1232 M. FT-IR analysis results in HDTMA modified zeolite showed the presence of CH₂ groups of amine at wave numbers 2929 and 2857 cm⁻¹, indicating that natural zeolites have been modified with HDTMA successfully. The XRD analysis of zeolite modified by HDTMA has not changed structure. The result of SAA test using BET method of surface area of natural zeolite increased after modified with HDTMA. PNP adsorption by zeolite modified HDTMA was optimum at pH 4, contact time 60 minute and initial concentration 25 ppm with the amount of adsorbed PNP 0.594 mg/g.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: vidyadwi9@gmail.com

Pendahuluan

Para-nitrophenol (PNP) merupakan salah satu senyawa antropogenik yang berbahaya jika mencemari lingkungan. Senyawa ini terdata sebagai “polutan utama” oleh US *Environmental Protection Agency* (EPA) karena kelarutan yang tinggi, stabil di dalam air dan dapat bertahan dalam waktu yang lama. Senyawa PNP merupakan hidrokarbon fenolik yang digunakan secara meluas dalam bidang industri obat-obatan, petrokimia dan pembuatan bahan-bahan kimia (Chern & Chien, 2002). PNP mempunyai sifat karsinogenik, mutagenik, *cytototic dan embryonictoxic* oleh karena itu sangat penting untuk didegradasi (Shen *et al.*, 2010).

Salah satu cara untuk menghilangkan polutan organik dari air limbah dengan cara yang mudah dan bahan baku yang murah yaitu dengan menggunakan zeolit alam. Zeolit alam adalah zeolit yang ditambang langsung dari alam. Zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Keberadaan pengotor-pengotor tersebut akan mengurangi aktivitas dari zeolit. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, adsorben dan aplikasi lainnya biasanya dilakukan aktivasi atau modifikasi terlebih dahulu. Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Lestari, 2010).

Zeolit mempunyai afinitas yang tinggi terhadap kation sehingga sangat cocok digunakan sebagai penukar kation yang efektif. Namun untuk spesi anionik seperti NO_3^- , PO_4^- , dll kemampuan tersebut kurang baik bagi zeolit yang tidak dimodifikasi (Banswial *et al.*, 2006). Untuk dapat digunakan dalam mengadsorpsi anion, permukaan zeolit yang semula negatif harus diubah menjadi zeolit dengan permukaan yang positif. Hal ini bisa dilakukan dengan memodifikasi zeolit dengan surfaktan kationik. Salah satu surfaktan yang dapat digunakan untuk memodifikasi zeolit adalah *hexa decyl trimethyl ammonium* (HDTMA). Molekul surfaktan yang teradsorpsi akan membentuk lapisan pada permukaan luar zeolit. Lapisan tersebut menyebabkan perubahan sifat zeolit, salah satunya adalah pengurangan sifat hidrofil (Bowman & Sullivan, 1995).

Zeolit termodifikasi surfaktan HDTMA memiliki permukaan yang penuh dengan gugus karbon dan sifat hidrofil dari zeolit tersebut akan berkurang, sehingga zeolit menjadi bermuatan positif dan dapat digunakan untuk menyerap zat organik seperti para-nitrofenol. Pencemaran air merupakan salah satu masalah terbesar yang terjadi khususnya di Indonesia. Pencemaran air di Indonesia sebagian besar disebabkan oleh aktivitas manusia, terutama hasil aktivitas di perindustrian. Limbah dari industri dapat mencemari lingkungan sekitarnya baik pencemaran air maupun lainnya. Pencemaran yang disebabkan oleh aktivitas industri sangatlah berbahaya karena mengandung berbagai polutan organik, seperti industri yang bergerak di bidang pembangkit tenaga listrik, pabrik pembakaran, pertambangan, dan pengolahan logam. Air limbah yang dihasilkan dari perindustrian tersebut memiliki efek termal dan senyawa antropogenik, yang juga dapat mengurangi oksigen dalam air (Griebler *et al.*, 2004).

Salah satu cara untuk mengadsorpsi PNP yaitu menggunakan zeolit termodifikasi HDTMA. Berdasarkan penelitian sebelumnya telah diperoleh hasil bahwa zeolit alam termodifikasi HDTMA mampu mengadsorpsi berbagai anion. Husaini & Trisna (2003) membuktikan bahwa zeolit alam dengan modifikasi menggunakan surfaktan kationik heksadesiltrimetilammonium (HDTMA) mampu mengadsorpsi kromat 5,15 mmol/kg dan sulfat 6,36 mmol/kg. Penelitian yang lain tentang adsorpsi fenol dengan adsorben zeolit termodifikasi HDTMA juga telah berhasil dilakukan oleh Mutngimaturohmah *et al* (2009) dengan fenol teradsorpsi 94,394 mg/L pada pH optimum 10 dan waktu kontak optimum 12 jam. Proses modifikasi menggunakan HDTMA tidak hanya berhasil dilakukan pada zeolit alam, namun pada zeolit sintesis juga telah berhasil dilakukan oleh Jumaeri (2015) yaitu tentang sintesis zeolit A dari abu layang batubara dengan modifikasi menggunakan HDTMA sebagai adsorben multifungsi.

Metode

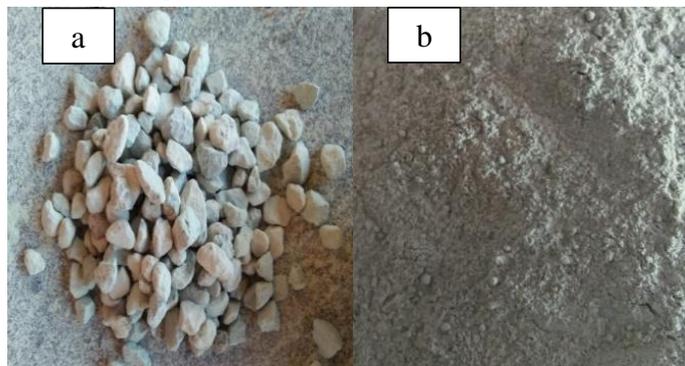
Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat-alat gelas, *magnetic stirrer*, neraca analitik, indikator universal, ayakan lolos 100 *mesh*, kertas saring, oven, difraksi sinar-x merek *Shimadzu XRD-6000*, spektrofotometer UV-Visible merek *Spectroquant pharo 300*, spektrofotometer inframerah merek *Shimadzu FT-IR-820*. Adapun bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi zeolit alam, HDTMA, HCl, *Para-Nitrophenol* (PNP), Asam sitrat, Na_2HPO_4 dengan *grade pro analyst* buatan *Merck* dan aquademineral.

Penelitian diawali dengan preparasi zeolit alam, yang dilakukan dengan cara menghancurkan zeolit alam kemudian diayak menggunakan ayakan dengan ukuran 100 *mesh*. Zeolit hasil ayakan dicuci dengan aquademin kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C selama 4 jam. Selanjutnya diaktivasi dengan HCl 1 M selama 24 jam. Zeolit yang sudah teraktivasi di modifikasi dengan HDTMA. Proses modifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan 100 ml larutan HDTMA-Br 2x KTK dengan 10 g zeolit. Campuran diaduk dalam *shaker* pada suhu ruang selama 8 jam pada kecepatan 150 rpm. Campuran

disaring menggunakan kertas saring kemudian dibilas menggunakan aquademin dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120° C selama 4 jam. Hasil zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR dan SAA. Zeolit termodifikasi HDTMA digunakan untuk adsorpsi PNP dengan variasi pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal. Variasi pH larutan dilakukan pada pH 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 ; variasi waktu kontak dilakukan pada menit ke-10, 30, 60, 75, 90 dan 120 menit dan variasi konsentrasi awal dilakukan pada konsentrasi awal 5, 10, 15, 25, 30 dan 40 ppm.

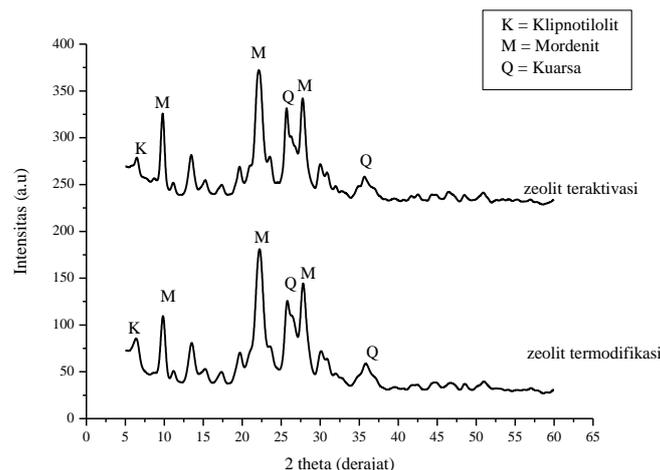
Hasil dan Pembahasan

Preparasi zeolit alam dilakukan dengan cara menggerus zeolit alam yang berbentuk batuan sampai lolos ayakan 100 mesh. Proses preparasi bertujuan untuk membuat butiran zeolit menjadi semakin kecil karena semakin kecil ukuran butir zeolit akan menambah jumlah pori penyerap pada zeolit. Hasil preparasi zeolit alam yang diperoleh disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Zeolit alam sebelum preparasi (a) dan zeolit alam sesudah preparasi (b)

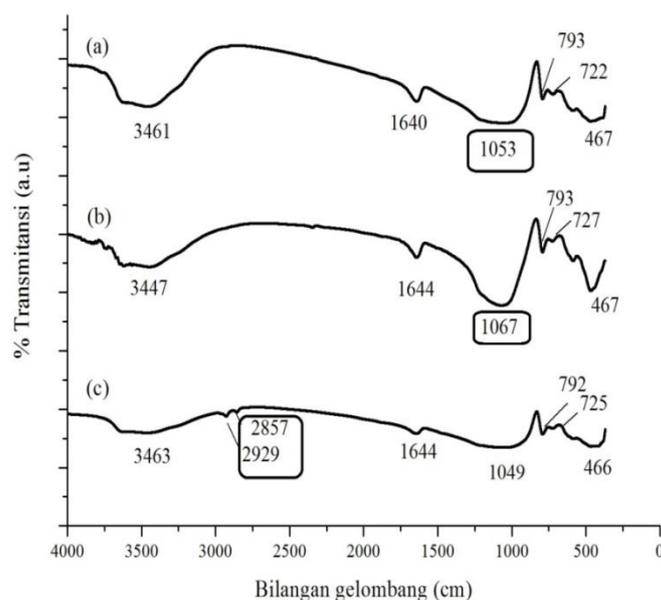
Berdasarkan Gambar 1 zeolit alam yang awalnya seperti batuan sesudah preparasi berbentuk seperti serbuk dengan ukuran 100 *mesh*. Analisis kandungan mineral dilakukan dengan cara mengkarakterisasi sampel menggunakan XRD Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui perubahan struktur, kandungan mineral dan kristalinitas pada zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA. Pola difraksi zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Difaktogram XRD zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA

Berdasarkan Gambar 2 zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA menunjukkan tidak adanya perubahan struktur yang signifikan. Hal ini berarti bahwa proses modifikasi tidak merusak struktur zeolit. Berdasarkan JCPDS 2001 hasil dari zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA yang diperoleh menunjukkan puncak-puncak khas mineral mordenit. Analisis menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui adanya perubahan gugus fungsi dari zeolit alam, zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA. Analisis F-TIR memiliki 3 fungsi yaitu untuk mengidentifikasi material yang belum diketahui,

menentukan kualitas atau konsistensi sampel dan menentukan suatu komponen dalam suatu campuran. Spektra IR dari zeolit alam, zeolit teraktivasi dan zeolit termodifikasi HDTMA disajikan pada Gambar 3.



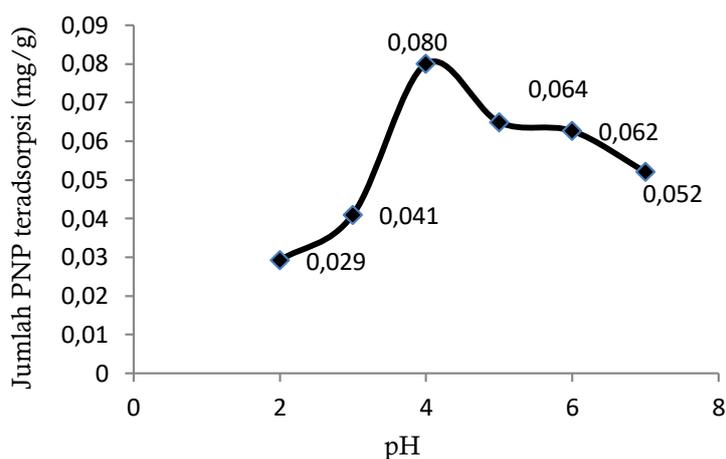
Gambar 3. Spektra IR zeolit alam (a), zeolit teraktivasi (b) dan zeolit termodifikasi HDTMA (c)

Berdasarkan Gambar 3 Spektra IR pada zeolit termodifikasi HDTMA muncul pita serapan baru pada daerah bilangan gelombang 2929 dan 2857 cm^{-1} yang menunjukkan rentangan simetris dan asimetris CH_2 dari amina, hal ini merupakan ciri khas dari zeolit yang berhasil dimodifikasi dengan HDTMA yaitu ditandai dengan munculnya pita pada daerah 2800-3000 yang merupakan vibrasi rentangan simetris dan asimetris CH_2 dari amina (Hongping *et al.*, 2004). Analisis zeolit menggunakan SAA dilakukan untuk mengetahui luas permukaan dan distribusi pori dari zeolit alam dan zeolit termodifikasi HDTMA. Luas permukaan merupakan faktor yang penting dalam proses adsorpsi karena semakin besar luas permukaan pori suatu adsorben maka daya adsorpsinya juga semakin besar. Data hasil karakterisasi SAA disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data hasil karakterisasi SAA

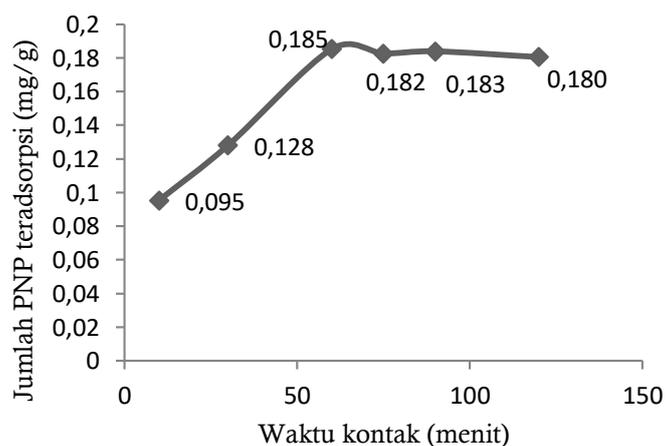
Parameter	Zeolit alam	Zeolit termodifikasi HDTMA
Luas permukaan (m^2/g)	21,045	30,051
Volume total pori (cm^3/g)	0,094	0,093
Rata-rata jari pori (nm)	9,024	6,222

Berdasarkan Tabel 1 luas permukaan zeolit alam yang semula 21,045 (m^2/g) setelah dimodifikasi dengan HDTMA mengalami peningkatan menjadi 30,051 (m^2/g). Dari data tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya modifikasi dengan HDTMA dapat memperbesar luas permukaan zeolit alam. Pada umumnya adsorben dengan luas permukaan yang besar mampu menyerap lebih banyak adsorbat karena jumlah zat teradsorpsi proporsional dengan luas permukaan suatu adsorben (Jumaeri, 2015). pH merupakan salah satu faktor yang penting dalam proses adsorpsi karena pH dapat mempengaruhi situs aktif permukaan adsorben yang berperan aktif dalam penyerapan senyawa PNP. Penentuan pH optimum ini dilakukan dengan menginteraksikan 0,1 gram zeolit termodifikasi HDTMA dengan larutan PNP 10 ppm selama 1 jam. Variasi pH dilakukan pada pH 2, 3, 4, 5, 6 dan 7. Pengaruh pH terhadap efektivitas adsorpsi menggunakan adsorben zeolit termodifikasi HDTMA disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Hubungan antara pH dengan jumlah PNP teradsorpsi

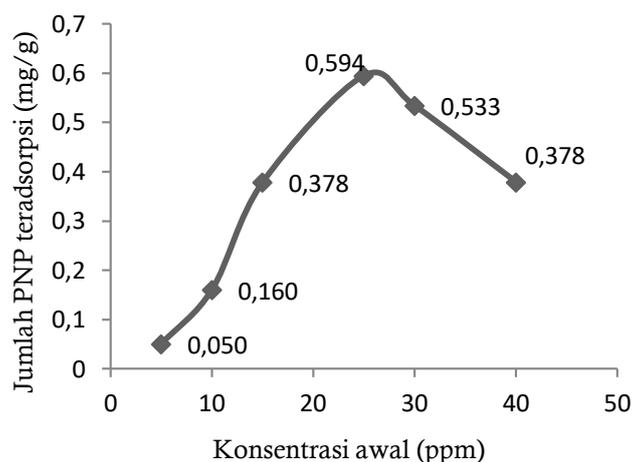
Berdasarkan Gambar 4 terlihat bahwa adsorpsi PNP oleh zeolit termodifikasi HDTMA meningkat dari pH 2-4 kemudian terjadi penurunan. Pada saat adsorpsi larutan, adsorpsi akan semakin berkurang pada pH yang lebih tinggi (5-11). Dengan bertambahnya pH permukaan adsorben zeolit semakin negatif akibat adanya deprotonasi permukaan oleh ion OH^- (Jumaeri, 2015). pH optimum yang diperoleh terjadi pada pH 4 dengan jumlah PNP teradsorpsi 0,080 mg/g. Hasil yang didapatkan mendekati hasil penelitian Jumaeri (2015) dan Lazo *et al* (2011) dengan pH optimum adsorpsi PNP yaitu pada pH 3. Faktor lainnya yang dapat mempengaruhi proses adsorpsi adalah waktu kontak. Variasi waktu kontak dilakukan pada 10, 30, 60, 75, 90 dan 120 menit. Pengaruh waktu kontak terhadap efektivitas adsorpsi menggunakan adsorben zeolit termodifikasi HDTMA ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hubungan antara waktu kontak dengan jumlah PNP teradsorpsi

Berdasarkan Gambar 5 adsorpsi sudah terjadi pada waktu kontak 10 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,095 mg/g proses adsorpsi mengalami peningkatan sampai waktu kontak 60 menit dengan kapasitas adsorpsi 0,185 mg/g. Terjadinya kenaikan adsorpsi dikarenakan masih adanya ruang-ruang kosong pada zeolit yang belum terisi penuh karena gugus aktif pada adsorben belum berinteraksi secara optimal atau belum terjadi kesetimbangan. Setelah waktu kontak 60 menit, pada adsorpsi waktu kontak 75 sampai 120 menit terjadi penurunan adsorpsi namun tidak terlalu signifikan. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa adsorpsi telah mencapai kesetimbangan pada waktu kontak 60 menit dan terjadi kapasitas adsorpsi PNP optimum. Setelah adsorpsi mencapai keadaan setimbang pada waktu kontak optimum, penambahan waktu kontak antara adsorben dan adsorbat selanjutnya tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap penyerapan suatu zat (Bernard & Jimoh 2013). Variasi konsentrasi bertujuan untuk mengetahui konsentrasi yang dibutuhkan untuk mencapai penyerapan optimum pada larutan PNP.

Larutan PNP divariasikan pada konsentrasi awal 5, 10, 15, 25, 30 dan 40 ppm. Pengaruh konsentrasi awal terhadap efektivitas adsorpsi menggunakan adsorben zeolit termodifikasi HDTMA pada Gambar 6.



Gambar 6. Hubungan antara konsentrasi dengan jumlah PNP teradsorpsi

Berdasarkan Gambar 6 jumlah PNP teradsorpsi mengalami peningkatan seiring bertambahnya konsentrasi awal, pada konsentrasi awal 5 ppm jumlah PNP teradsorpsi sebesar 0,050 mg/g kemudian mengalami peningkatan sampai konsentrasi awal 25 ppm yaitu sebesar 0,594 mg/g dan terjadi penurunan pada konsentrasi awal 30 dan 40 ppm. Hasil yang didapatkan sudah mendekati hasil pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Ahmedzeki *et al.* (2014) dengan konsentrasi awal optimum adsorpsi PNP yaitu konsentrasi awal 20 ppm. Penurunan presentase adsorpsi dapat dijelaskan bahwa semua adsorben mempunyai jumlah situs aktif yang terbatas dan pada konsentrasi tertentu situs aktif tersebut menjadi jenuh (Tsai & Chen, 2010). Bertambahnya konsentrasi adsorbat, situs-situs kosong yang tersedia pada adsorben semakin terisi oleh adsorbat yang berarti meningkatkan adsorpsi sampai batas konsentrasi tertentu situs aktif adsorben kemungkinan sudah penuh dan adsorbat tidak dapat lagi menempati situs yang ada sehingga adsorpsinya menurun (Jumaeri, 2015)

Simpulan

Zeolit alam yang dimodifikasi menggunakan HDTMA tidak menunjukkan perubahan struktur yang berarti dilihat dari pola difraksi sinar-x. Analisis FTIR menunjukkan adanya pita serapan baru pada daerah bilangan gelombang 2929 dan 2857 cm^{-1} yang merupakan rentangan simetris dan asimetris CH_2 dari amina, hal ini merupakan ciri khas dari zeolit yang berhasil dimodifikasi dengan HDTMA. Analisis SAA menunjukkan adanya peningkatan luas permukaan yang awalnya 21,045 m^2/g setelah dimodifikasi menjadi 30,051 m^2/g . Kondisi optimum adsorpsi PNP oleh zeolit termodifikasi HDTMA yaitu pada pH 4, waktu kontak 60 menit dan konsentrasi awal 25 mg/L dengan jumlah PNP teradsorpsi 0,594 mg/g.

Daftar Pustaka

- Ahmadzeki, N.S., Haider, A.R., Asir A.A., Maha, H.A. & Zainah, A. 2013. Removal of 4-nitrophenol from Wastewater using Synthetic Zeolite and Kaolin Clay. *Journal Chemistry Engineering*, 30(12): 2213-2218
- Banswial, A.K., Rayalu, S.S., Labhassetwar, N.T., Juwarkar, A.A. & Devotta, S. 2006. Surfactant Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus. *Journal Agricultural Food Chemical*, 5(4): 4773-4779
- Bernard, E. & Jimoh, A. 2013. Adsorption of Pb, Fe, Cu, and Zn from Industrial Electroplating Waste Water by Orange Peel Activated Carbon Intentional. *Journal of Engineering and Applied Science*, 4(2): 95-103
- Bowman, R.S. & Sullivan, E.J. 1995. Surfactant Modified Zeolites as Permeable Barriers to Organic and Inorganic Groundwater Contaminants. *Environmental Technology Development Through Industry Partnership Conference*. West Virginia
- Chern, J.M. & Chien, Y.W. 2002. Adsorption of Nitrophenol onto Activated Carbon: Isoterm and Breakthrough Curves. *Journal Water Resources*, 3(6): 647

- Griebler, C., Michael, S., Andrea, V., Hans, H.R. & Rainer, U.M. 2004. Combined Application of Stable Carbon Isotope Analysis and Specific Metabolites Determination for Assessing In Situ Degradation of Aromatic Hydrocarbons In a Tar Oil-Contaminated Aquifer. *Journal Environmental Science Technology*, 3(8): 617-631
- Husaini & Trisna, S. 2003. Modifikasi Zeolit Alam Asal Cikalong Jawa Barat dengan Hexadecil Trimetil Ammonia dan Uji Daya Serapnya Terhadap Ion Sulfat dan Kromat. *Jurnal Zeolit Indonesia*, 1411-6723
- Hongping, H., Ray, F.L. & Jianxi, Z. 2004. Infrared Study of HDTMA Intercalated Montmorillonite. *Journal Spectrochimica Acta Part A*, 6: 2853-2859
- Jumaeri. 2015. Sintesis Zeolit A dari Abu Layang Batubara dan Modifikasinya menggunakan HDTMA-Br sebagai Adsorben Multifungsi. *Disertasi*. Yogyakarta: UGM
- Lazo, C.J.C., Antonio, N.M., Andres, J., Ana, L.P., Amaya, R., Maria, R.S. & Jose, L.V. 2011. Adsorption of Phenol and Nitrophenol by Carbon Nanospheres: Effect of pH and Ionic Strength. *Journal Separation and Purification Technology*, 217-224
- Lestari, D.Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*. Yogyakarta
- Mutngimaturohmah, Gunawan & Khabibi. 2009. Aplikasi Zeolit Alam Termodifikasi HDTMA sebagai Adsorben Fenol. *Skripsi*. Semarang: UNDIP
- Tsai, W.T. & Chen, H.R. 2010. Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Low-Cost Chlorella-based Biomass. *Journal Hazardous Material*, 175(1-3): 844-849